

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-161828

(43)Date of publication of application : 06.06.2003

(51)Int.Cl.

G02B 5/22
G09B 67/46
G09D 17/00
G02B 5/20
G03F 7/004

(21)Application number : 2002-080723

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 22.03.2002

(72)Inventor :
YAMAGUCHI YOSHIRO
ARAKI SHINGO
KISHIMOTO MASAOKI
KATSUBE HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 2001281041 Priority date : 17.09.2001 Priority country : JP

(54) PIGMENT DISPERSION COMPOSITION, PIGMENT-DISPERSED RESIST AND COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a color filter having a hardened film layer of a pigment-dispersed resist, in which the color purity and color density are high and transparency is superior in the green pixel part, the pigment-dispersed resist and a pigment dispersion composition to be added to the pigment-dispersed resist.

SOLUTION: The pigment dispersion composition for the color filter containing halogenated metal phthalocyanine, having specific metal atoms other than copper and yellow pigment as the center metal, the pigment dispersion resist for the color filter containing the pigment dispersion composition, and the color filter having the hardened applied film layer of the pigment dispersion resist for the color filter on a substrate is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-161828

(P2003-161828A)

(43) 公開日 平成15年6月6日(2003.6.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 2 B 5/22		G 0 2 B 5/22	2 H 0 2 5
C 0 9 B 57/46		C 0 9 B 57/46	B 2 H 0 4 8
C 0 9 D 17/00		C 0 9 D 17/00	4 J 0 3 7
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004	5 0 5
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-80723(P2002-80723)

(22) 出願日 平成14年3月22日(2002.3.22)

(31) 優先権主張番号 特願2001-281041(P2001-281041)

(32) 優先日 平成13年9月17日(2001.9.17)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 山口 芳郎
大坂府吹田市岸部南3-34-2

(72) 発明者 荒木 慎悟
大坂府大阪市東住吉区田辺2-23-3

(72) 発明者 岸本 昌明
大坂府茨木市鮎川3-7-19

(74) 代理人 100088764
弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料分散組成物、顔料分散レジスト、およびカラーフィルター

(57) 【要約】

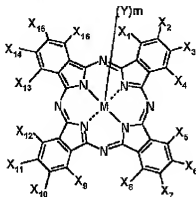
【課題】 緑色画素部に、色純度と色濃度が高く、かつ透明性に優れた顔料分散レジストの硬化塗膜層を有するカラーフィルター、該顔料分散レジスト、および該顔料分散レジストに添加する顔料分散組成物を提供すること

【解決手段】 中心金属として、銅以外の特定の金属原子を有するハロゲン化金属フタロシアニンと黄色顔料を含有する、カラーフィルター用顔料分散組成物、該顔料分散組成物を含有するカラーフィルター用顔料分散レジスト、ならびに、基板上に、該カラーフィルター用顔料分散レジストの硬化塗膜層を有するカラーフィルターを提供。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式で表されるハロゲン化金属フタロシアニン (A) と黄色顔料 (B) を含有することを特徴とするカラーフィルター用顔料分散組成物。

【化 1】



(式中、MはAl、Si、Ti、V、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、In、Sn、またはPbを表す。X₁〜X₁₆は水素、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素を表す。X₁〜X₁₆のいずれかがフッ素、塩素、臭素、またはヨウ素の各原子である場合には、それらは全て同一原子であっても異なった原子であってもよく、その数は8〜16であり、残りが水素原子である。Yはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、または酸素を表し、mは0〜2の整数を表す。)

【請求項 2】 黄色顔料 (B) の配合率が、前記ハロゲン化金属フタロシアニン (A) と黄色顔料 (B) 合計質量の10〜60%である請求項1に記載のカラーフィルター用顔料分散組成物。

【請求項 3】 前記ハロゲン化金属フタロシアニン (A) と黄色顔料 (B) の一次粒子の平均粒子径が、ともに10〜100nmである請求項1に記載のカラーフィルター用顔料分散組成物。

【請求項 4】 請求項1に記載されたカラーフィルター用顔料分散組成物を含有することを特徴とするカラーフィルター用顔料分散レジスト。

【請求項 5】 基板上に、請求項4に記載されたカラーフィルター用顔料分散レジストの硬化塗膜を有することを特徴とするカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カラーフィルター用顔料分散組成物、カラーフィルター用顔料分散レジスト、および基板上に該カラーフィルター用顔料分散レジストの硬化塗膜を有するカラーフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】 カラーフィルターは、ブラックマトリックスと呼ばれる網目状の遮光薄膜層を設けた基板上に、透過型の場合はレッド、グリーン、ブルーの光の3原色

を選択的に透過するように、また反射型の場合にはシアン、マゼンタ、イエローの色の3原色を選択的に反射するように、ブラックマトリックスの各網目の中に、各色に相当する着色組成物の硬化塗膜層を形成し、かつ、この各色の網目を規則的に配列させたものである。以下、上記ブラックマトリックスの網目のことを、単に「画素」という。

【0003】 カラーフィルターは、カラー一体撮像素子や、液晶カラーディスプレイ、カラーCRT等のカラーディスプレイに使用されている。従来のノート型パソコン、携帯情報端末等の小型カラー液晶ディスプレイでは、省電力化が重視されるため、カラーフィルターには、特に透明性が要求されたが、近年、用途が多様化してカラーモニターやカラーテレビ等に使用されるようになった。これと同時にカラー液晶ディスプレイパネルの大型化が図られている。このような背景のもとで、カラーフィルターにも、従来品の透明性に加えて、色再現性、耐熱性、耐光性、耐薬品性等の信頼性向上がより要求されるようになってきた。

【0004】 この要求に対応するため、カラーフィルターの製造方法も、初期においては着色剤として染料を使用する「染色法」が主流であったが、最近では耐熱性、耐光性、耐薬品性に優れた顔料を使用した「顔料分散法」が主流となっている。さらに、バインダー樹脂中に分散剤を用いて顔料を分散させた着色組成物に、光重合性モノマー、光重合開始剤を添加した光硬化性着色組成物を基材上に塗布して乾燥させ、フォトマスクを通して露光した後、現像して得られる着色パターンを固着するフォトリソグラフィ法が一般的に広く行われている。

【0005】 カラーフィルターの緑色画素を形成するために使用される着色剤としては、一般に、銅フタロシアニンの誘導体であるハロゲン化銅フタロシアニン顔料が広く使用されている。銅フタロシアニンは、銅原子のまわりに4個のイソインドール核を有する多環芳香族化合物であり、該多環芳香族が、ハロゲン原子等で置換可能な合計16個の水素原子を有している。ハロゲン化銅フタロシアニンは、銅フタロシアニンが有する上記16個の水素原子の一部またはすべてを、ハロゲン原子で置換したものであり、緑色顔料として使用されるのは、ハロゲン化率がさまざまに異なったハロゲン化銅フタロシアニンの混合物である。

【0006】 カラーフィルター緑色画素部には、黄味が強く透明性の高い緑色が要求される。ハロゲン化銅フタロシアニンの場合、ハロゲンとして臭素を使用し、臭素化率が高いほど黄味の強い緑色が得られることが知られている。しかしながら、この場合は、赤味が強くなくなってしまなど色味が不安定である上に、透明度が低下するなどの問題点があった。最近、カラーフィルターの最大用途であるカラー液晶ディスプレイが、カラーモニターやカラーテレビに用いられるようになり、カラー液

晶ディスプレイにも従来の要求特性に加えて「色再現性」が強く求められるようになった。またカラー-CRTにもカラーフィルターが使用されるようになったことにより、カラーフィルターに使用する着色剤にも、色純度および色濃度が高く、透明性の高いものが要求されているが、発色が不安定なハロゲン化銅フタロシアニンでは、この要求を満足することは困難であった。

【0007】

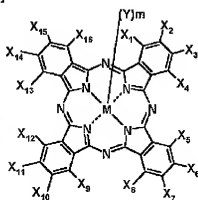
【発明が解決しようとする課題】本発明は、緑色発色部に、色純度と色濃度が高く、かつ透明性に優れた顔料分散レジストの硬化塗膜を有するカラーフィルター、該顔料分散レジスト、および該顔料分散レジストに添加する顔料分散組成物を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式で表されるハロゲン化金属フタロシアニン(A)と黄色顔料(B)を含有するカラーフィルター用顔料分散組成物、該顔料分散組成物を含有するカラーフィルター用顔料分散レジスト、ならびに、基板上に、該カラーフィルター用顔料分散レジストの硬化塗膜を有するカラーフィルターを提供することにより、上記課題を解決した。

【0009】

【化2】



【0010】(式中、MはAl、Si、Ti、V、F、e、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、In、Sn、またはPbを表す。X₁~X₁₆は水素、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素を表す。X₁₇~X₁₈のいずれかがフッ素、塩素、臭素、またはヨウ素の名原子である場合には、それらは全て同一原子であっても異なった原子であってもよく、その数は8~16であり、残りが水素原子である。Yはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、または酸素を表し、mは0~2の整数を表す。)

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明をさらに詳細に説明するが、「上記一般式で表されるハロゲン化金属フタロシアニン」のことを「フタロシアニン(A)」と、「カラーフィルター用顔料分散組成物」のことを「顔料分散

組成物」と、また「カラーフィルター用顔料分散レジスト」のことを「顔料分散レジスト」と、それぞれ略記する。本発明に用いるフタロシアニン(A)は、中心金属として、Al、Si、Sc、Ti、V、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、In、Sn、またはPbを有する。これらの金属の中でも、特にZnまたはNiを有するフタロシアニンを使用した本発明の顔料分散レジストの硬化塗膜は、色純度、色濃度、および透明性に優れている。

【0012】上記中心金属(M)の原子価が3個以上の場合は、Mに配位子(Y)が配位する。すなわち、Mの原子価が3個の場合は、原子価が1個の配位子1個が、Mの原子価が4個の場合は、原子価が1個の配位子2個、または原子価が2個の配位子1個が配位する。本発明においては、Mの原子価が3個または4個である場合には、製造方法が簡便で入手しやすいことから、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、または酸素を配位子とするフタロシアニン(A)を使用する。

【0013】本明細書においては、緑色の顔料分散レジスト硬化塗膜の膜厚を一定にした場合、CIE発色色度(Y、x、y値)のy値が大きいものを「色純度が高い」という。また、x、y値が一定の値となるように顔料分散レジスト硬化塗膜の膜厚を決めた場合、膜厚が薄いものを「色濃度が高い」といい、Y値が大きいものを「透明性が高い」という。

【0014】フタロシアニン(A)は、芳香環に置換されたハロゲン原子として、8~16個のフッ素、塩素、臭素、またはヨウ素原子を有する。置換されたハロゲン原子は全て同一でもよく、異なってもよいが、臭素原子を8個以上、かつ塩素を1個以上有することが好ましい。中でも臭素原子を12個以上、かつ塩素原子を2個以上有するものは、透明性の高い緑色を有し、カラーフィルター用の緑色着色剤に適している。

【0015】本発明の顔料分散組成物においては、着色剤として、少なくともフタロシアニン(A)と黄色顔料とを混合して使用する。用途に応じて両者の混合比率を変えることによって、所望の色相に調色することができる。フタロシアニン(A)は、従来のハロゲン化銅フタロシアニンよりも分光透過スペクトルの半幅幅が狭く、かつその最大透過率の値も大きい。このことは、フタロシアニン(A)が、従来のハロゲン化銅フタロシアニンよりも、色純度および色濃度が高く、透明性の高い緑色を呈することを示している。具体的には、着色剤としてフタロシアニン(A)を使用することにより、従来のハロゲン化銅フタロシアニンでは達成できなかった、380~780nmにおける分光透過スペクトルの透過率が最大となる波長(Tmax)が520~590nmであり、Tmaxにおける透過率が70%以上、かつ、波長650~700nmにおける分光透過スペクトルの透過率が20%以下である緑色色素を有するカラーフィルター

を、簡便に、かつ安価に得ることができる。また、フタロシアニン(A)の特長を生かして、従来のハロゲン化銅フタロシアニンの調色用顔料として使用することもできる。

【0016】フタロシアニン(A)は、ハロゲン化金属フタロシアニンの公知の製造方法、たとえば、クロルスルホン酸法、ハロゲン化フタロニトリル法などによって製造することができる。

【0017】上記いずれの製造方法においても、反応終了後、得られた反応混合物を水、あるいは塩酸等の酸性水溶液中に投入すると、フタロシアニン(A)の粗顔料が沈殿する。該粗顔料をそのまま用いて本発明の顔料分散組成物を調製してもよいが、沈殿した粗顔料を濾過後、水、あるいは硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、もしくは水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ水溶液で洗浄し、必要に応じてアセトン、トルエン、メチルアルコール、エチルアルコール、ジメチルホルムアミド等の有機溶剤洗浄後、乾燥して使用するのが好ましい。

【0018】フタロシアニン(A)の粗顔料を、必要に応じてアトライター、ボールミル、振動ミル、振動ボールミル等の粉砕機で乾式摩砕し、ついで、ソルベントソルトミリング法やソルベントボイリング法等で顔料化することによって、より一層分散性及び着色性に優れ、かつ、黄味を帯びた透明性の高い緑色を発色する顔料とすることができる。

【0019】本発明においては、フタロシアニン(A)粗顔料の顔料化方法には特に制限はないが、多量の有機溶剤中で粗顔料を加熱攪拌するソルベントボイリング法よりも、容易に結晶成長を抑制でき、かつ比表面積の大きい顔料粒子が得られるソルベントソルトミリング法を採用するのが好ましい。本発明に使用する黄色顔料

(B)としては、C. I. ピグメントイエロー 83、C. I. ピグメントイエロー 128、C. I. ピグメントイエロー 138、C. I. ピグメントイエロー 139、C. I. ピグメントイエロー 150、C. I. ピグメントイエロー 180、C. I. ピグメントイエロー 185等の黄色有機顔料が挙げられる。

【0020】これらの黄色顔料は、単独で用いることもでき、2種以上を混合して用いることもできる。上記顔料の中でも、C. I. ピグメントイエロー 138、C. I. ピグメントイエロー 139、C. I. ピグメントイエロー 150が色純度と透明性に優れており、特に好ましい。

【0021】黄色顔料(B)の配合率は、用途に応じて適宜選択することができるが、一般にカラーフィルターに使用する場合は、フタロシアニン(A)と黄色顔料(B)の合計質量に対して10〜60%の範囲内とするのが好ましく、より好ましくは30〜50%の範囲である。

【0022】一般に、顔料分散レジストに使用する顔料は、分散状態におけるその粒子径が小さいほど、これを使用して得られるカラーフィルター画素部の透明性が高くなる。したがって、本発明において使用するフタロシアニン(A)および黄色顔料(B)の一次粒子径は、10〜100nmの範囲が好ましく、30〜50nmの範囲が特に好ましい。顔料分散レジスト中に分散させた顔料の一次粒子径が100nmを超えている場合は、これを使用したカラーフィルター画素部の透明性が低下し、10nmよりも小さい場合は、顔料分散組成物の粘度が経時的に上昇したり、チキソトロピーが強く現れたりするほか、顔料が凝集しやすくなるため、分散状態において、かえって粒子径の大きい二次粒子を形成することがあり、この場合もまた、カラーフィルター画素部の透明性が低下する原因となる。

【0023】本発明の顔料分散組成物は、上記フタロシアニン(A)および黄色顔料(B)を必須成分とし、これに分散剤、溶剤、および必要に応じて各種添加剤を混合して調製する。

【0024】本発明の顔料分散組成物に使用する分散剤としては、一般に顔料分散に使用される公知のものを使用することができ、特に限定されるものではないが、例をあげれば、界面活性剤、顔料の中問体もしくは誘導体、染料の中問体もしくは誘導体、あるいは、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂などの樹脂型分散剤があげられる。上記各種分散剤の中でも特に、主鎖または側鎖にN、N-ジ置換アミノ基および酸性基を有するアクリル系重合体を含有する分散剤を使用するのが好ましい。樹脂型分散剤の市販品には、たとえば、ビッケミー社製の「BYK-160」、「BYK-161」、「BYK-2001」、エフカーケミカルズ社製の「エフカ46」がある。あるいは味の素社製の「アジスパーP-B-814」などがある。これらの分散剤は、1種単独でも、あるいは、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

【0025】本発明の顔料分散組成物には、上記分散剤、および本発明の顔料分散レジストに使用する樹脂およびその他の成分を溶解し、顔料を安定的に分散させることができる溶剤を使用する。このような溶剤の具体例としては、たとえば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどの酢酸エステル系溶剤、エトキシプロピオネートなどのプロピオネート系溶剤、トルエン、キシレン、メトキシベンゼンなどの芳香族系溶剤、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、ヘキサノンなどの脂

γ -ブチロラクタム、N-メチル-2-ピロリドンなどの窒素化合物系溶剤、 γ -ブチロラクタムなどのラクトン系溶剤、カルバミン酸エステルなどが挙げられる。これらの溶剤は、1種単独でも、あるいは2種以上を組み合わせて使用することもできる。

【0026】上記フタロシアニン(A)、黄色顔料(B)、分散剤、溶剤、および必要に応じて配合する各種添加剤を、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、3ボールミル、ポイントコンディショナー、アトライター、分散攪拌機、あるいは超音波分散機等を使用して混合し、該料分散組成物を調製する。顔料分散組成物中に含有される不揮発分の含有率は10～35質量%の範囲にあるのが好ましい。また該不揮発分中に含有される、フタロシアニン(A)および黄色顔料(B)の含有率は8～23質量%、分散剤の含有率は2～15質量%の範囲にあるのが好ましい。

【0027】本発明の顔料分散レジストは、本発明の顔料分散組成物、酸性基を有するアルカリ可溶性バインダー樹脂、光硬化性組成物、および溶剤からなる混合物に、必要に応じて添加剤を加えたものである。

【0028】酸性基を有するアルカリ可溶性バインダー樹脂は、一分子中に酸性基とエチレン性二重結合を有する単量体とその他の単量体との共重合体である。一分子中に酸性基とエチレン性二重結合を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸、p-スチレンカルボン酸、p-スチレンスルホン酸、p-ヒドロキシスチレン、無水マレイン酸、マレイン酸ニエステル、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート等が挙げられる。中でも、カルボキシ基あるいはフェノール性水酸基を有する単量体を使用するのが好ましい。

【0029】一分子中に酸性基とエチレン性二重結合を有する単量体と共重合可能な単量体としては、たとえば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、メチルビニルエーテル、酢酸ビニル、塩化ビニル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミドなど、公知の単量体が挙げられる。該酸性基を有するアルカリ可溶性バインダー樹脂の酸価は、共重合用単量体の組成によっても異なるが、20～250mg KOH/gとするのが好ましく、50～150mg KOH/gであればなお好ましい。

【0030】本発明の顔料分散レジストに使用する光硬化性組成物は、光重合性あるいは光硬化性官能基を有する化合物を含有する。光重合性官能基を有する化合物を使用する場合は、必要に応じて光重合開始剤を添加する。

【0031】光重合性あるいは光硬化性官能基を有する化合物は、紫外線や可視光線を照射することにより重合

するか、または架橋することによって硬化する。このような化合物の代表的なものとしては、側鎖にケイ酸残基やアジド基を有する光架橋型感光性樹脂や、光によってラジカル重合あるいは、イオン重合可能な単量体など、いずれも公知の化合物を挙げることができる。このような単量体としては、たとえば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなど一官能の単量体の他に、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートなどの多官能の単量体が挙げられる。

【0032】本発明においては、上記単量体の中でも、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートなど、多官能でしかも揮発性の低いものを使用するのが好ましい。これらの単量体は、単独で用いることも、2種以上を混合して使用することもできる。

【0033】光重合性あるいは光硬化性官能基を有する化合物の配合率は、アルカリ可溶性バインダー樹脂に対して25～150質量%の範囲が好ましい。光重合性あるいは光硬化性官能基を有する化合物そのものはアルカリに不溶であっても、これを、顔料分散組成物とともにアルカリ可溶性バインダー樹脂と混合し、さらに必要に応じて光重合開始剤を添加して顔料分散レジストを調製しフォトリソグラフィ法に使用した場合は、該顔料分散レジスト塗膜の、紫外線あるいは可視光が照射された部分は、光硬化してアルカリ現像液に不溶となるが、照射されなかった部分はアルカリ現像液に溶解除去されて現像される。光重合性あるいは光硬化性官能基を有する化合物の配合率が、アルカリ可溶性バインダー樹脂に対して150質量%を超えると、現像性が低下する傾向にあり、25質量%未満では、塗膜の光硬化が不十分となる。

【0034】光重合開始剤としては、公知慣用の光重合開始剤が使用できる。具体的には、たとえば、ベンゾフェノン、4, 4'-ビスメチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトンなどのベンゾフェノン類；キサンthon、チオキサンthonなどのキサンthon類、p-ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジル-4-ジメチルアミノベンゾエート、4-ビス-トリクロロメチル-6-(4-エトキシ)フェニル-S-トリアリジン、2-アミルアントラキノン、 β -クロロアントラキノン、ビミダゾール

などが挙げられる。

【0035】市販の光重合開始剤としては、たとえば、チバスペシャルティケミカルズ社製「イルガキュアー184」、「イルガキュアー369」、「ダロキュアー1173」、BASF社製「ルシリン-TPO」、日本化薬社製「カヤキュアーDETX」、「カヤキュアーOA」、スコーパー社製「バイキュアー10」、「バイキュアー55」、アクソ社製「トリゴナルP1」、サンド社製「サンドレー1000」、アップジョン社製「デープ」、黒金化成社製「ビミダゾール」などがあ

る。【0036】また上記光重合開始剤に公知慣用の光増感剤を併用することもできる。光増感剤としては、たとえば、アミン類、尿素類、硫黄原子を有する化合物、炭素原子を有する化合物、塩素原子を有する化合物またはニトリル類もしくはその他の窒素原子を有する化合物等が挙げられる。これらは、単独で用いることも、2種以上を組み合わせて用いることもできる。

【0037】光重合開始剤の配合率は、特に限定されるものではないが、光重合性あるいは光硬化性官能基を有する化合物に対して、0.1〜30質量%の範囲が好ましい。0.1質量%未満では、光硬化時の感光度が低下する傾向にあり、30質量%を超えると、顔料分散レジストの塗膜を乾燥させたときに、光重合開始剤の結晶が析出して塗膜物性の劣化を引き起こすことがある。

【0038】顔料分散レジストに用いる溶剤としては、たとえば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどの酢酸エステル系溶剤、エトキシプロピオネートなどのプロピオネート系溶剤、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、ブチルセロソルブなどのエーテル系溶剤、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤などを使用することができる。これらの溶剤は、1種単独でも2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0039】本発明の顔料分散組成物および顔料分散レジストには、必要に応じて、本発明の効果を増大しない範囲で、顔料誘導体、染料、樹脂、カップリング剤、レベリング剤、消泡剤、酸化防止剤、安定剤等、公知慣用の添加剤を添加することができる。

【0040】本発明の顔料分散レジストの配合は、フタロシアン(A)および黄色顔料4〜12質量%、分散剤0.8〜9質量%、酸性基を有するアルカリ可溶性バインダー樹脂3〜15質量%、光硬化性組成物0.8〜2.3質量%、光重合開始剤0.1〜7質量%、溶剤および必要に応じて添加剤を加えて、不揮発分を20〜30質量%の範囲とするのが好ましい。

【0041】一般に、カラーフィルターは以下の工程を経て作成される。顔料分散レジストを、カラーフィルター用基板のブラックマトリックスを設け、側面に塗布、加熱乾燥(プリベーク)した後、フォトマスクを通

して紫外線あるいは可視光を照射し、現像することによって、画素部に顔料分散レジストの光硬化塗膜層を形成する。各色ごとに同様の操作を3回繰り返して、所定の位置に赤色、緑色、青色(あるいは、シアン、マゼンタ、イエロー)の画素を有するカラーフィルターを作成する。その後必要に応じて、カラーフィルター全体を加熱処理(ポストベーク)して顔料分散レジストの光硬化塗膜層をさらに熱硬化させることもできる。上記に、本発明のカラーフィルター製造方法を、以下に一般的な製造方法を例として、工程順にさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0042】顔料分散レジストをカラーフィルター用基板表面に塗布する方法については、特に限定はない。塗布方法としては、たとえば、印刷法、スプレー法、ロールコート法、バーコート法、カーテンコート法、スピンドット法等、公知の方法を用いることができる。

【0043】カラーフィルター用基板上に塗布した顔料分散レジストの塗膜の乾燥条件は、各成分の種類、配合割合等によっても異なるが、通常、50〜150℃で、1〜15分間程度である。この加熱処理を一般に「プリベーク」という。

【0044】顔料分散レジスト塗膜の光硬化に用いる光としては、200〜500nmの波長範囲の紫外線あるいは可視光を使用するのが好ましい。中でも波長が短くエネルギーの高い紫外線を使用するのが好ましい。紫外線あるいは可視光の光源としては、フォトマスク照射の分野で広く使用されているものを使用することができる。具体的には、たとえば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、水銀キセノンランプ、エキシマランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミウムレーザー、アルゴンレーザー、Nd-YAGレーザーを用いたTHGやFHG光レーザーなどが挙げられる。光源としてレーザーを使用した場合は、フォトマスクを使用しないで、顔料分散レジスト塗膜に直接画素パターンを描面することができる。

【0045】本発明の顔料分散レジストは、上記の光だけでなく、電子線に対しても感度を有するが、レーザーと同様に、電子線で顔料分散レジスト塗膜に直接画素パターンを描面することもできる。この場合は、前記光硬化性組成物中に必ずしも光重合開始剤を配合する必要はない。

【0046】顔料分散レジストの塗膜に照射して画素パターンを焼き付けた後、現像する際に用いるアルカリ現像液としては、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、トリメチルアンモニウム、ドクロキドなどの水溶液などを使用することができる。該アルカリ現像液中に、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の水溶性有機溶剤、界面活性剤を適量添加してもよい。

【0047】現像方法は、液盛り法、ディッピング法、スプレー法等のいずれでもよい。現像後、水洗し乾燥させる。本発明の顔料分散組成物および顔料分散レジストは、緑色顔料部用であるが、一般には、各色ごとに上記操作を3回繰り返し、所定の位置の顔料部に、それぞれ赤色、緑色、青色の顔料分散レジストの光硬化塗膜層を有するカラーフィルターを作成する。得られたカラーフィルターを、ホットプレート、オープン等の加熱装置により、100〜280℃で、所定時間加熱処理（ポストバーク）することによって、塗膜中の揮発性成分を除去すると同時に、顔料分散レジストの光硬化塗膜中に残存する未反応のDPHAを熱硬化させ、カラーフィルターが完成する。上記工程を経て得られる本発明のカラーフィルターの緑色顔料部は、透明性、色純度、色濃度に優れている。

【0048】

【実施例】以下に、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。なお、「部」および「%」は、特に断りがない限り、それぞれ「質量部」および「質量%」を表す。

【0049】（実施例1）直径0.5mmのジルコニアビーズを仕込んだ五十嵐機械製造社製高速分散機「TSC-6H」に、一次粒子径が35〜45nmで、下記平均組成のハロゲン化亜鉛フタロシアニン15部、ビッケミー社製アクリル系分散剤「BYK-2001」4.5部、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（以下、PGMAcと略記する）80.5部を仕込み、毎分2000回転で8時間攪拌して、緑色顔料分散組成物（G-1）を得た。

【0050】＜ハロゲン化亜鉛フタロシアニンの平均組成＞前記一般式における、

M: Zn

Y: なし

X: 臭素（置換数 13）、塩素（置換数 2）

m: 15

【0051】次いで、直径0.5mmのジルコニアビーズを仕込んだ高速分散機「TSC-6H」に、一次粒子径が35〜45nmのC.I.ピグメントイエロー150を15部、ビッケミー社製アクリル系分散剤「BYK-2001」4.5部、PGMAc 80.5部を仕込み、毎分2000回転で8時間攪拌して、黄色顔料分散組成物（Y-1）を得た。

【0052】緑色顔料分散組成物（G-1）53部と黄色顔料分散組成物（Y-1）47部を混合して、本発明のカラーフィルター用顔料分散組成物を得た。

【0053】該カラーフィルター用顔料分散組成物100部、大日本インキ化学社製アルカリ可溶性バインダー樹脂のPGMAc溶液「エクセディックLC-295」（不揮発分：40%、溶液の濃度：33mg KOH/g）31.3部、シバンタエリスリトールヘキサクリ

レート（以下、DPHAと略記する。）12.5部、およびチバスペシャルティケミカルズ社製光重合開始剤「イルガキュア-#369」0.3部、PGMAc 17.1部を混合した後、孔径1.0μmのフィルターを用いてろ過し、本発明のカラーフィルター用顔料分散レジストを得た。

【0054】（実施例2）実施例1における、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン15部の代わりに、下記平均組成のハロゲン化ニッケルフタロシアニン15部を使用し、以外は、実施例1と同様にして緑色顔料分散組成物（G-2）および得た。

【0055】＜ハロゲン化ニッケルフタロシアニンの平均組成＞前記一般式における、

M: Ni

Y: なし

X: 臭素（置換数 13）、塩素（置換数 2）

m: 15

【0056】緑色顔料分散組成物（G-2）45部と黄色顔料分散組成物（Y-1）55部を混合して、本発明のカラーフィルター用顔料分散組成物を得た。

【0057】次いで、該カラーフィルター用顔料分散組成物100部、「エクセディックLC-295」31.3部、DPHA 12.5部、および「イルガキュア-#369」0.3部、PGMAc 17.1部を混合した後、孔径1.0μmのフィルターを用いてろ過し、本発明のカラーフィルター用顔料分散レジストを得た。

【0058】（比較例）実施例1における、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン15部の代わりに、下記平均組成のハロゲン化銅フタロシアニン15部を使用し、以外は実施例1と同様にして緑色顔料分散組成物（G-3）を得た。

【0059】＜ハロゲン化銅フタロシアニンの平均組成＞前記一般式における、

M: Cu

Y: なし

X: 臭素（置換数 13）、塩素（置換数 2）

m: 15

【0060】次いで、緑色顔料分散組成物（G-3）60部、黄色顔料分散組成物（Y-1）40部、「エクセディックLC-295」31.3部、DPHA 12.5部、および「イルガキュア-#369」0.3部、PGMAc 17.1部を混合した後、孔径1.0μmのフィルターを用いてろ過し、顔料分散レジストを得た。

【0061】上記の実施例1、2、および比較例で得たカラーフィルター用顔料分散レジスト、および顔料分散レジストについて下記の実験を行い、結果と評価を表1および図1に示した。

【0062】＜顔料分散レジスト硬化塗膜層の色濃度試験＞実施例および比較例で得た各顔料分散レジストをガラス板上に滴下し、スピンコーターを用いて、ポストバ

ーク後の顔料分散レジスト硬化塗膜層の CIE 発色系色度における x および y 値が、 $x=0.260$ 、 $y=0.630$ となるように回転塗布した後、 60°C で 5 分間予備乾燥、プリベークして、顔料分散レジスト塗膜層を形成した。この顔料分散レジスト塗膜層に、カラーフィルター用フォトマスクを通して、高圧水銀灯を用いて 0.1 J/cm^2 の光を照射した後、純水で 30 倍に希釈し、 30°C に保持したアイデス社製アルカリ現像液「D19A1」（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド系）中に浸漬して未露光部の顔料分散レジスト塗膜を溶出させ、現像した。洗液が中性になるまで純水で洗浄し、風乾した。その後さらに、 250°C で 30 分間ポストベークして顔料分散レジストの光硬化塗膜層中に残存する未反応の DPHA を熱硬化させ、色濃度試験用試料を作製した。なお、顔料分散レジスト硬化塗膜層の CIE 発色系色度は、オリンパス社製顕微分光測光装置「OSP-SP-200」を使用して測定した。

【0063】各色濃度試験用試料について、ポストベーク後の顔料分散レジスト硬化塗膜層の膜厚を、日本真空技術社製表面形状測定装置「DEKTAK3」を使用して測定した。 $x=0.260$ 、 $y=0.630$ となる膜厚が薄いほど、色濃度が高いと評価した。結果を表 1 に*

* 示した。

【0064】<顔料分散レジスト硬化塗膜層の透明性試験>上記色濃度試験用試料の、顔料分散レジスト硬化塗膜層について、顕微分光測光装置「OSP-SP-200」を用いて、CIE 発色系色度における y 値を測定した。 y 値が大きいほど、透明性が高いと評価した。結果を表 1 に示した。

【0065】<顔料分散レジスト硬化塗膜層の色純度試験>実施例、比較例で得た各顔料分散レジストをガラス板上に滴下し、スピンドーターを用いて回転塗布し、以後の工程は、色濃度試験用試料の作製方法と同様にして、ポストベーク後の顔料分散レジスト硬化塗膜層の膜厚が、それぞれ 2.0 、 2.5 、 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ の色純度試験用試料を作製した。

【0066】色純度試験用試料の、顔料分散レジスト硬化塗膜層について、顕微分光測光装置「OSP-SP-200」を用いて CIE 発色系における y 値を測定した。結果を図 1 に示した。 y 値が高いほど、色純度が高いと評価した。

【0067】

【表 1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
顔料分散レジスト	緑色顔料分散組成物	(種類) (部)	G-1 53	G-2 45 60
	黄色顔料分散組成物	(種類) (部)	Y-1 47	Y-1 55 40
	75%可溶性ベンゾ-樹脂溶液	(部)	31.3	31.3 31.3
	非重合性単体	(部)	12.5	12.5 12.5
	光重合開始剤	(部)	0.3	0.3 0.3
	溶剤	(部)	17.1	17.1 17.1
顔料分散膜厚		(μm)	2.7	2.5 3.7
顔料分散レジスト硬化塗膜	透明性	y 値	45.5	44.9 43.8
		x 値	0.26	0.26 0.26
		y 値	0.63	0.63 0.63

【0068】表 1 に示した結果から、フタロシアニン (A) と黄色顔料を使用した顔料分散レジスト硬化塗膜層を有するカラーフィルターの緑色画素部は、ハロゲン化銅フタロシアニンと黄色顔料を使用した場合と比べて、透明性と色濃度に優れていることが明らかである。

【0069】また、図 1 に示した結果から、フタロシアニン (A) と黄色顔料を使用した顔料分散レジスト硬化塗膜層を有するカラーフィルターの緑色画素部は、ハロゲン化銅フタロシアニンと黄色顔料を使用した場合と比べて、色純度においても優れていることが明らかである。

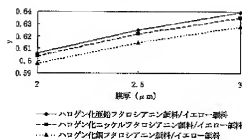
* 【0070】

【発明の効果】前記一般式で表されるハロゲン化金属フタロシアニンと黄色顔料を含有する顔料分散組成物を添加した顔料分散レジストを使用して、フォトリソグラフィによって作製した本発明のカラーフィルターの緑色画素部は、従来のハロゲン化銅フタロシアニンと黄色顔料を使用したものに比べて、色濃度、透明性、および色純度に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図 1】顔料分散レジスト硬化塗膜層の膜厚と y 値との関係、すなわち該硬化塗膜層の色純度を表す図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 勝部 浩史

東京都北区中里3-14-17

Fターム(参考) 2H025 A000 AB13 AC01 AD01 BC13

BC42 CB43 CC12

2H048 BA02 BA47 BA48 BB02 BB42

4J037 AA30 CB19 CB28 EE28 FF07

FF09